

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-135467

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

B24B 37/00

C09K 3/14

(21)Application number : 09-300827

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 31.10.1997

(72)Inventor : KIDO TAKANORI

**(54) METAL FILM POLISHING SLURRY FOR SEMICONDUCTOR DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make a polishing rate of a wiring material and a selection ratio of the polishing rate with an oxide film large, to eliminate formation of voids due to resolution and corrosion, and to eliminate Fe contamination, by containing water, abrasive grains, and an polishing accelerator, and containing water soluble salt of 4-valent cerium as the polishing accelerator.

**SOLUTION:** A cerium ion in slurry must be 4-valent because it must oxidize a wiring material such as tungsten, etc. There are cerium (IV) ammonium nitrate, cerium (IV) ammonium sulfate, and cerium (IV) sulfate, etc., as water soluble salts of 4-valent cerium. Aluminum oxide, silicon oxide, cerium oxide, titanium oxide, and zirconium oxide, etc., are listed for abrasive grains. The grain size of the abrasive grains is preferably 0.01-10  $\mu$ m, and more preferably 0.1-0.5  $\mu$ m. Namely, a polishing slurry is obtained by dispersing cerium (IV) ammonium nitrate and high purity aluminum oxide into super-pure water.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 12.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3550285

[Date of registration] 30.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135467

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/304

3 2 1

H 0 1 L 21/304

3 2 1 P

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

H

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-300827

(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 貴堂 高德

長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株

式会社塩尻研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 半導体装置用金属膜研磨スラリー

(57) 【要約】

【課題】 配線材料の研磨レートが高く、酸化膜との研磨レートの選択比も大きく、溶解、腐食によるボイド発生がない半導体装置用金属膜研磨スラリーを提供する。

【解決手段】 水、砥粒および4価のセリウムの水溶性塩を含有する半導体装置用金属膜研磨スラリー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水、砥粒および研磨促進剤を含有し、該研磨促進剤として 4 価のセリウムの水溶性塩を含むことを特徴とする半導体装置用金属膜研磨スラリー。

【請求項 2】 4 価のセリウムの水溶性塩が硝酸セリウム (IV) アンモニウム、硫酸セリウム (IV) アンモニウム、硫酸セリウム (IV) から選ばれる少なくとも 1 種以上の 4 価のセリウムの水溶性塩である請求項 1 記載の半導体装置用金属膜研磨スラリー。

【請求項 3】 砥粒が、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化セリウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物微粒子である請求項 1 記載の半導体装置用金属膜研磨スラリー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造において、金属膜を研磨するためのスラリーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の集積度向上、多層化にともない、フォトリソグラフィーの焦点深度からの要求をはじめとする様々な問題に対処するため、研磨技術の導入が提案され、活発な検討が進められている。この技術の適用の一態様として、例えば、電子ジャーナル主催、技術シンポジウム「CMP (化学的機械研磨) 量産導入徹底検証」講演予稿集 (1996 年 6 月 27 日)、51 頁からの講演予稿に記載されている通り、タングステン等の配線材料を研磨することで、微細配線を形成させるというものがある。

【0003】タングステン等の配線材料を研磨するためのスラリーはこれまで種々提案されている。(1) 特開平 6-313164 号公報には、水性コロイダルシリカゾルまたはゲルの研磨剤と過硫酸塩の研磨促進剤からなる研磨用組成物が開示されている。(2) 特開平 8-83780 号公報には、金属膜表面に保護膜を形成させるための化学試薬を含有する研磨剤が開示されており、タングステン膜を研磨するため、過酸化水素水溶液にアルミナ粒子を分散させ、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンまたはその誘導体を包含する研磨剤が記載されている。

【0004】(3) 特開平 8-197414 号公報には、水性媒質中に均一に分散した、約  $40 \text{ m}^2 / \text{g} \sim$  約  $430 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲の表面積と、約  $1.0 \mu\text{m}$  未満の凝集体サイズ分布と、約  $0.4 \mu\text{m}$  未満の凝集体直径と、粒子間のファンデルワールス力に反発し、これを克服するために充分な力を有する、高純度の金属酸化物微粒子を含み、コロイド的に安定である金属層用化学・機械研磨スラリーが開示され、その実施例には、タングステン層を研磨するため、研磨粒子としてヒュームドアルミナまたはヒュームドシリカ、酸化性成分として硝酸第二鉄、残部を脱イオン水としたスラリーを使用したこ

とが記載されている。

【0005】(4) 特表平 8-510437 号公報には、金属とシリカの複合材を含む、シリコン、シリカあるいはケイ酸塩を含有する材料を研磨するための、水性媒体、研磨粒子、酸化剤、およびシリカの除去速度を抑える陰イオンからなる改良された合成物が開示され、その実施例には、CVD 付着したタングステン金属フィルムを研磨するため、水性媒体として  $\text{H}_2\text{O}$ 、研磨粒子としてアルミナ超微粒子、酸化剤として  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、シリカの除去速度を抑える成分としてフタル酸水素カリウムからなるスラリーを使用したことが記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】現状では、タングステンの研磨には、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  系、 $\text{H}_2\text{O}_2$  系の酸化剤を添加したスラリーが使用されており、それぞれ長所、短所がある。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  系のスラリーを用いた場合、長所としては、タングステンの研磨レートが大きく、酸化膜との研磨レートの比 (選択比) も大きい。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$  系のスラリーでは、 $\text{Fe}$  汚染はないが、タングステンの研磨レートが低いこと、並びに、研磨時間が長く過剰に絶縁膜の一部まで削り取るような『オーバー研磨』を行った際、タングステンが溶解し、絶縁膜中の凹部にあるタングステン製の配線内の傷跡 (シーム) が腐食され、「ボイド」となるという欠点がある。

【0007】本発明の目的は、タングステンをはじめとする配線材料の研磨レート、並びに酸化膜との研磨レートの選択比が大きく、溶解、腐食による上記のボイドの形成がなく、 $\text{Fe}$  汚染がないスラリーを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、半導体装置製造における微細配線形成工程で使用される、タングステンをはじめとする配線材料を研磨するためのスラリーについて鋭意検討した結果、水、砥粒、研磨促進剤を含有し、該研磨促進剤として 4 価のセリウムの水溶性塩を含むことを特徴とする半導体装置用金属膜研磨スラリーにて、上記所望の性能を達成することができた。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のスラリーは、タングステンをはじめとする配線材料を酸化させる必要があるため、セリウムイオンは 4 価である必要がある。該酸化反応は次のように示される。 $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$   $\text{M} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O} + n\text{H}^+ + n\text{e}^-$  ( $\text{M} : \text{W}, \text{Al}, \text{Cu}$  等) 4 価のセリウムの水溶性塩としては、硝酸セリウム (IV) アンモニウム、硫酸セリウム (IV) アンモニウム、硫酸セリウム (IV)、塩化セリウム (IV)、次亜塩素酸セリウム (IV)、亜塩素酸セリウム (IV)、塩素酸セリウム (IV)、過塩素酸セリウム (IV)、リン酸セリウム (I

V)、酢酸セリウム(IV)等が利用できる。水溶性塩の添加量は、0.5wt%～20wt%(以下、総て「内割り」表示)であることが好ましい。適切な添加量は、水溶性塩の種類や、加工圧力、パッド等の加工条件、研磨の対象とする配線材料の種類に左右されるものであるが、添加量が0.5wt%未満では、高速研磨が著しく困難になり、また、20wt%を越える添加量では、増量の割には効果のアップが少なくなり経済的でないので好ましくない。

【0010】次に、本発明に使用する砥粒について説明する。砥粒は、一般に、半導体装置製造における研磨工程で使用される高純度の金属酸化物粒子が好ましい。入手可能な高純度の金属酸化物粒子としては、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化セリウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム等が挙げられる。本発明においては、これらの金属酸化物粒子を単独に添加してもよいし、複数の組み合わせでもよい。砥粒の添加量は、0.5wt%～20wt%であることが好ましい。適切な添加量は、水溶性塩の種類や、加工圧力、パッド等の加工条件、研磨の対象とする配線材料の種類に左右されるものであるが、添加量が0.5wt%未満では高速研磨が著しく困難になり、また20wt%を越える添加量では、増量による効果のアップが少なくなり、経済的でなくなり好ましくない。

【0011】また、本発明に使用する砥粒の粒度は、0.01～1.0 $\mu$ mが好ましく、0.1～0.5 $\mu$ mがより好ましい。0.01 $\mu$ m未満では、機械的研磨力が余りに小さくなるため、本発明の研磨促進剤を使用してもタングステンは削り難くなり、1.0 $\mu$ mを越えると、金属膜や絶縁膜へのスクラッチ発生が大きくなり、また、機械的研磨力が大きくなり過ぎ、絶縁膜まで削れてしまうようになり、前述の研磨レートの選択比が小さくなり好ましくない。

【0012】本発明に使用する上記の砥粒を、前述の研磨レートを選択比が大きい順に並べると、酸化チタニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化シリコン、酸化セリウムとなり、酸化チタニウムが最も好ましい。また、タングステンの研磨レートが高い順に並べると、酸化セリウム、酸化チタニウム、酸化シリコン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムの順で、最も酸化セリウムが好ましい。一般的には、上記の「選択比」と「研磨レート」とをバランスさせ、場合によってはどちらかを重視する比率を考慮して砥粒を選ぶのが普通である。

【0013】更に、本発明においては、本発明のスラリーの有する好ましい特徴を損なわない範囲内において、広く一般に研磨スラリーに添加される分散剤、緩衝剤、粘度調整剤、あるいは他の酸化剤をはじめとする、種々の公知の添加剤を含有せしめることもできる。

【0014】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。実施例1 硝酸セリウム(IV)アンモニウム(試薬特級)5wt%、高純度酸化アルミニウム(昭和電工(株)社製、高純度アルミニウムUA5805( $\gamma$ - $Al_2O_3$ 、 $d_{50}=1.8\mu m$ )を分級し、細粒側の $d_{50}=0.4\mu m$ の分級粉)5wt%を超純水に分散し、研磨用スラリーを造った。該スラリーのタングステンに対する研磨性能評価を以下の方法により行った。

【0015】[研磨条件] ワーク：20mm $\phi$ 、5mm t タングステン(純度：99.9wt%)製ペレット5枚を110mm $\phi$ 、5mm t(厚さ)ガラス製基板に貼付したもの。パッド：二層タイプの半導体装置研磨用パッド(ロデール・ニッタ(株)社製、IC1000/Suba400) 研磨機：片面ポリッシングマシン、丸本工業(株)社製、型番7941-338、定盤径320mm 定盤回転速度：60rpm 加工圧力：400gf/cm<sup>2</sup> スラリー供給速度：10ml/min 研磨時間：15min [評価項目] 研磨レート：研磨前後のワーク厚みをマイクロメータで測定

【0016】また、次に、絶縁膜との選択比を評価するため、同じスラリーを用いてシリコン基板上に形成せしめた熱酸化膜に対する研磨性能評価を以下の方法により行った。[研磨条件] ワーク：6"  $\phi$ 、厚さ625 $\mu$ m シリコンウェハ上に形成した熱酸化膜(膜厚約1 $\mu$ m)

(市販品)パッド：二層タイプの半導体装置研磨用パッド(前述のものと同一) 研磨機：半導体装置研磨用片面ポリッシングマシン、スピードファム(株)社製、型番SH-24、定盤径610mm 定盤回転速度：30rpm 加工圧力：400gf/cm<sup>2</sup> スラリー供給速度：100ml/min 研磨時間：1min [評価項目] 研磨レート：光干渉式膜厚測定装置

【0017】更に、腐食性の評価を行うため、次の浸漬試験を行い、腐食速度を算出した。[浸漬試験] 試料：研磨試験に供したペレットをガラス基板から剥がし、エタノールでワックスを洗浄し、乾燥したもの。浸漬液：研磨試験に供したスラリー 試験温度：20℃ 浸漬時間：20hr [評価項目] 腐食速度：浸漬前後の試料重量を測定し、試料表面積、比重、浸漬時間から、次式にて算出。

【数1】

$$\text{腐食速度} = \frac{\text{浸漬前重量} - \text{浸漬後重量}}{\text{比重} \times \text{試料表面積} \times \text{浸漬時間}}$$

【0018】上記の研磨、浸漬試験方法、条件等で行い、タングステンに対する研磨レートは1200Å/minと大きな値であった。また、熱酸化膜に対する研磨レートは29Å/minと極めて低い値であった。従って、絶縁膜との選択比は40以上と大きな値となる。腐

食速度は、 $0.3 \text{ \AA}/\text{min}$ と、無視できる程、小さな値であった。この値では実質的に、実工程での腐食の問題は全く発生しないと評価される。次に、パターン形成されたタングステン膜付きウェハを研磨し、ボイドの発生の有無をSEMで調べた結果、皆無であった。

【0019】実施例2 硝酸セリウム(IV) アンモニウムの添加量を1wt%とした以外は実施例1と同様の条件等にてスラリーを造り、実施例1と同様の研磨試験と浸漬試験等を行い、表1に示す結果を得た。

【0020】実施例3 酸化アルミニウムの添加量を1wt%とした以外実施例1と同様の条件等にてスラリーを造り、実施例1と同様の試験、測定評価し、表1に示す結果を得た。

【0021】実施例4～7 酸化アルミニウム以外の砥粒を使い、添加量も表1に示す条件のスラリーを、その他の条件等は実施例1と同様にして造り、その後の評価方法等も実施例1と同様にして表1に示す結果を得た。

【0022】実施例8 実施例1と同一のスラリーを造り、金属ペレットとして、タングステンの代わりにアルミニウム(純度99.9wt%)を使い、評価した(他の条件等は実施例1と同様)。その結果を表1に示す。

【0023】実施例9 実施例8と同様に、金属ペレットとしてタングステンに代え、銅(純度99.95wt

%)を使い、評価した。他の条件等は実施例1と同様である。その結果を表1に示す。

【0024】実施例10 研磨促進剤として、硝酸セリウム(IV) アンモニウムの代わりに、硫酸セリウム(IV) アンモニウムを使用した以外は実施例1と同様にして、スラリーを造り、更に実施例1に示す条件等で評価等を行い、表1に示す結果を得た。

【0025】実施例11 実施例1において、研磨促進剤として硫酸セリウム(IV)を使用する以外、同様にしてスラリーを造り、評価等も実施例1と同様にして表1に示す結果を得た。

【0026】比較例1 超純水、フタル酸水素カリウム(試薬特級)、電子工業用過酸化水素水、高純度酸化アルミニウムを原料とした酸化アルミニウム砥粒を混合し、研磨用スラリーを造った。なお、フタル酸水素カリウムの添加量は5wt%、過酸化水素の添加量は10wt%とし、酸化アルミニウムの添加量は5wt%とした。このスラリーについて、実施例1と同様の研磨試験、浸漬試験等を行い、表1に示す結果を得た。この場合、本発明に比べ、種々の点で劣る評価であることが分かる。

【0027】

【表1】

実施例No 比較例No	砥粒の種類	砥粒濃度 (wt%)	研磨促進剤		被研磨メタル 膜の種類	研磨レート ( $\text{\AA}/\text{min}$ )		選択比	腐食速度 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	ポイド*
			種類	添加濃度 (wt%)		メタル	熱酸化膜			
実施例1	酸化アルミニウム	5	硫酸セリウム(IV)アンモニウム	5	タングステン	1200	29	41	0.3	○
" 2	"	5	"	1	"	700	25	28	0	○
" 3	"	1	"	5	"	900	11	82	0.3	○
" 4	酸化シリコン	5	"	5	"	3800	160	24	0.3	○
" 5	酸化セリウム	1	"	5	"	4900	210	23	0.3	○
" 6	酸化チタニウム	5	"	5	"	3900	70	56	0.3	○
" 7	酸化ジルコニウム	5	"	5	"	3600	100	36	0.3	○
" 8	酸化アルミニウム	5	"	5	アルミニウム	2700	29	93	47	△
" 9	"	5	"	5	銅	5700	29	197	71	△
" 10	"	5	硫酸セリウム(IV)アンモニウム	5	タングステン	1100	23	48	0.3	○
" 11	"	5	硫酸セリウム(IV)	5	"	1400	31	45	0.2	○
比較例1	酸化アルミニウム	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	タングステン	800	65	12	210	×

註) \*「ポイド」の評価:「○」は皆無、「△」は問題になるレベルではない、「×」は多数のポイドを観察することを示す。

### 【0028】

【発明の効果】本発明の研磨用スラリーは、①タングステンをはじめとする配線材料の研磨レート、ならびに酸化膜との選択比が大きい、②タングステンをはじめとする配線材料の腐食速度が小さく、実工程でのポイドの形

成の問題がない、③半導体装置特性に致命的なFeの汚染がないという特徴をもつため、半導体装置製造における微細配線形成工程でタングステンをはじめとする配線材料を研磨するためのスラリーとして、好適に使用できる。